

明 細 書

シリコン・コバルト膜形成用組成物、シリコン・コバルト膜およびその形成方法

5 技術分野

本発明は、シリコン・コバルト膜およびその形成法、形成用組成物に関する。
さらに詳しくは、MOS型半導体装置の製造に関し、特にシリサイド化されたゲート電極およびソース・ドレイン領域を備えた半導体装置の製造に有用なシリコン・コバルト膜形成用組成物、シリコン・コバルト膜およびその形成方法に関する。

10

背景技術

半導体装置が高集積化されパターンが微細化されるにともなって、ゲート電極の低抵抗化が要求されている。ゲート電極を低抵抗化する方法としてSALICIDE (Self-Aligned Silicide) 技法によりゲート電極をシリサイド化する方法が知られている。

15

シリコン半導体に於いては配線用金属材料とシリコンとの界面の仕事関数によりオーミック接合を形成するために、シリコン層表面をCo、Ni、Au、Ag、Ti、Pd、Alなど他種金属とシリサイド等で変成する方法が多く使用されている。さらにシリサイドとしてはシリサイド自体の比抵抗、シリコンとの格子定数のマッチングの点よりコバルトシリサイドが多く用いられている（特許第3382743号公報参照）。

20

これらのシリサイドは、通常、Co、Ni、Au、Ag、Ti、Pd、Alなどの金属膜を真空蒸着法やスパッタリング法、プラズマCVD (Chemical Vapor Deposition) 法、熱CVD法、光CVD法、MOCVD法 (Metal organic CVD) などの真空プロセスでシリコン膜上に積層した後、高温にて処理することによりシリサイド化する方法が一般的である (Jpn. J. Appl. Phys. vol 40, pp 2778 (200

25

1 年) および応用物理、第 6 3 巻、第 1 1 号、p p 1 0 9 3 (1 9 9 4 年) 参照)。

- しかし、これら蒸着法では、物理蒸着および化学蒸着に関わらず気相中でシリコンおよびコバルトを堆積するために、装置が大掛かりでコストが高く且つ粒子
- 5 や酸化物が生じ易いので大面積基板への塗膜が困難であり、且つ生産コストが高いという問題があった。

また、蒸着法では物理蒸着、化学蒸着に関係なく真空下でガス状になる化合物を使用するために、原料の化合物が制約され且つ密閉性の高い真空装置を必要とし、これがまた製造コストを高める要因になっていた。

- 10 一方、種々の電気回路には、電圧降下、電圧分割、モジュール熱発生用などのため抵抗器が用いられている。一般に抵抗器は、その目的や設置位置等に応じて種々の電気抵抗値を持つものを複数使用することが必要となるため、このような抵抗器を有する電気回路は一定の大きさを有することを余儀なくされ、電気機器の小型化の阻害原因となっている。
- 15 もし配線材料に任意の電気抵抗を付与することができれば、回路中の抵抗器の多くは不要となり、電気機器の小型化に資することは明らかである。このような配線材料としてシリコン・コバルト合金(コバルトシリサイド)が有望視されているが、上記したようにその形成には大掛かりな装置が必要であり、コスト高となるためこの分野での検討はほとんどなされていない。
- 20 上記のような事情のもと、高価な真空装置や高周波発生装置を必要とせず、製造コストの安いシリコン・コバルト膜の工業的成膜法が強く求められていた。

発明の開示

- 本発明は上記事情に鑑みなされたものであり、その目的は、高価な真空装置や
- 25 高周波発生装置を必要とせず、製造コストの安いシリコン・コバルト膜を簡便に形成するための組成物、その組成物を用いてシリコン・コバルト膜を形成する方法およびその方法により形成されたシリコンコバルト膜を提供することにある。

本発明によれば、本発明の上記目的は、第一に、シリコン化合物およびコバルト化合物を含有することを特徴とするシリコン・コバルト膜形成用組成物によって達成される。

また、本発明の上記目的は、第二に、基体上に上記のシリコン・コバルト膜形成用組成物の塗膜を形成し、次いで熱および／または光処理することを特徴とするシリコン・コバルト膜の形成方法によって達成される。

さらに本発明の上記目的は、第三に、上記の方法により形成されたシリコン・コバルト膜によって達成される。

10 図面の簡単な説明

図1は、実施例1で得られたシリコン・コバルト膜のESCAスペクトルである。

発明の好ましい実施の形態

15 以下、本発明についてさらに詳細に説明する。

シリコン・コバルト膜形成用組成物

本発明のシリコン・コバルト膜形成用組成物は、シリコン化合物およびコバルト化合物を含有する。

本発明のシリコン・コバルト膜形成用組成物に含有されるシリコン化合物は、
20 本発明の目的を達成することができる限り、その種類は問わない。例えば上記シリコン化合物が、下記式(1a)～(1d)



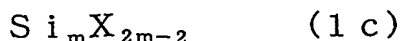
(ここで、Xは水素原子、ハロゲン原子又は一価の有機基でありそして、iは2以上($i \geq 2$)の整数である)

25 で表される化合物、



(ここで、Xは水素原子、ハロゲン原子又は一価の有機基でありそして、jは3以上($j \geq 3$)の整数である)

で表される化合物、



(ここで、Xは水素原子、ハロゲン原子又は一価の有機基でありそしてmは4以上 ($m \geq 4$) の整数である)

- 5 で表わされる化合物および



(ここで、Xは水素原子、ハロゲン原子又は一価の有機基でありそして、kは6、8または10である)

のそれぞれで表される化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種である、上

- 10 記シリコン・コバルト膜形成用組成物であることができる。

上記式(1a)、(1b)、(1c)および(1d)におけるXの1価の有機基としては、例えば、炭素数1~12のアルキル基、炭素数2~12のアルケニル基、炭素数2~12のアルキニル基および炭素数6~12の芳香族基等を挙げることができる。

- 15 また、ハロゲン原子としては、例えば塩素原子および臭素原子を挙げることができる。

上記式(1a)、(1b)、(1c)および(1d)において、Xとしては水素原子またはハロゲン原子であることが好ましく、水素原子であることがさらに好ましい。

- 20 上記式(1a)においてiは2~10であることが好ましく、上記式(1b)においてjは3~10であることが好ましく、上記式(1c)においてmは4~13であることが好ましい。

上記式(1a)で表される化合物としては例えば鎖状シラン化合物を、上記式(1b)で表される化合物としては例えば環状シラン化合物を、上記式(1c)

- 25 で表される化合物としては例えばスピロ構造のシラン化合物を、および上記式(1d)で表される化合物としては例えばかご状シラン化合物等を挙げることができる。これらのうち、鎖状シラン化合物および環状シラン化合物が好ましく、環状シラン化合物がさらに好ましい。

これら化合物の具体例としては、鎖状シラン化合物として、例えばn-ペンタシラン、i s o-ペンタシラン、n e o-ペンタシラン、n-ヘキサシラン、n-ヘプタシラン、n-オクタシラン、n-ノナシラン、テトラクロロシラン、テトラブロモシラン、ヘキサクロロジシラン、ヘキサブロモジシラン、オクタクロロトリシラン、オクタブロモトリシラン等；環状シラン化合物として、例えばシクロトリシラン、シクロテトラシラン、シクロペンタシラン、シリルシクロテトラシラン、シリルシクロトリシラン、シリルシクロペンタシラン、シクロヘキサシラン、ヘプタシラン、シクロオクタシラン等；スピロ構造のシラン化合物として、例えば1, 1'-ビシクロブタシラン、1, 1'-ビシクロペンタシラン、1, 1'-ビシクロヘキサシラン、1, 1'-ビシクロヘプタシラン、1, 1'-シクロブタシリルシクロペンタシラン、1, 1'-シクロブタシリルシクロヘキサシラン、1, 1'-シクロブタシリルシクロヘプタシラン、1, 1'-シクロペンタシリルシクロヘキサシリルシラン、1, 1'-シクロペンタシリルシクロヘプタシラン、1, 1'-シクロヘキサシリルシクロヘプタシラン、スピロ[2. 2]ペンタシラン、スピロ[3. 3]ヘプタシラン、スピロ[4. 4]ノナシラン、スピロ[4. 5]デカシラン、スピロ[4. 6]ウンデカシラン、スピロ[5. 5]ウンデカシラン、スピロ[5. 6]ウンデカシラン、スピロ[6. 6]トリデカシラン等；

かご状シラン化合物として、例えばヘキサシラブリズマン、オクタシラキューバン等を挙げることができる。

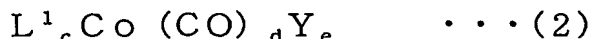
これらの具体例のうち、特に好ましい具体例としては、シクロペンタシラン、シリルシクロペンタシラン、シクロテトラシラン、シリルシクロテトラシラン、シクロトリシラン、シリルシクロトリシランが挙げられる。

上記シリコン化合物は単独であるいは2種以上一緒に用いられる。

本発明のシリコン・コバルト膜形成用組成物に含有されるコバルト化合物は、本発明の目的を達成することができる限り、その種類は問わない。

配位子C Oおよび π 配位の配位子の少なくともいずれか一方を有するC o錯体が好ましく用いられる。

これらのCo錯体としては、例えば下記式(2)



ここで、 L^1 は下記式(2)-1



- 5 ここで、Cpは η^5 -シクロペンタジエニル基でありそしてnは0~5の整数である、

で表される基、インデニル基、または1, 3-シクロオクタジエン、1, 4-シクロオクタジエン、1, 5-シクロオクタジエン、1, 3-ブタジエン、ノルボルナジエンおよびアリルのうちから選択される配位子であり、Yはハロゲン原子、

- 10 水素原子、メチル基またはエチル基であり、cは1または2であり、dは0、1、2または4であり、eは0または2であり、 $c + d + e$ は2、3、4または5である、但しcが2のときは、2の L^1 は同一であっても互いに異なってもよい、

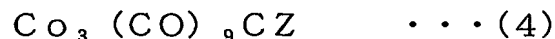
で表される化合物、下記式(3)



ここで、 L^2 の定義は上記式(2)-1と同じであるかまたは1, 3-シクロヘキサジエン、1, 4-シクロヘキサジエン、アリル、ノルボルナジエンおよびシクロオクテンのうちから選択される配位子であり、Rはハロゲン原子、 $PhC:::CPh$ (:::は三重結合を意味する)、CC

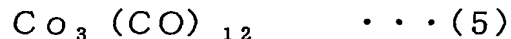
- 20 H_3 、 CH_3 、 CH_2 、CHまたはCPhであり、fは0、1、2または4であり、gは1、2、4、6または8であり、hは0、1または2であり、 $f + g + h$ は4、6、7または8である、

で表される化合物、下記式(4)

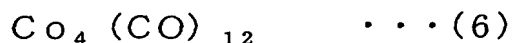


- 25 ここで、Zはハロゲン原子である、

で表される化合物、下記式(5)



で表される化合物および下記式(6)



で表される化合物を挙げることができる。

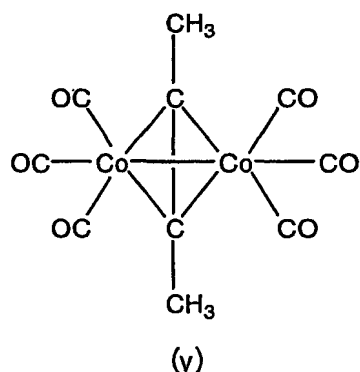
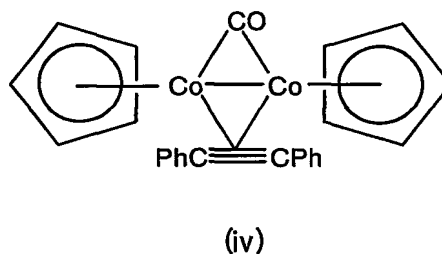
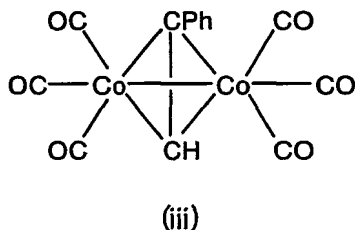
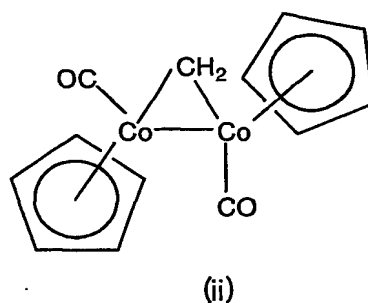
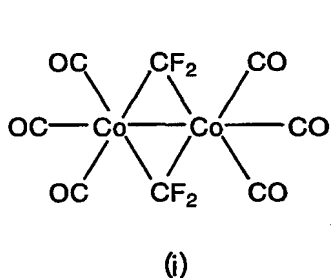
式(2)で表される錯体としては、例えば、

- シクロペンタジエニルジカルボニルコバルト、シクロペンタジエニルカルボニル
- 5 コバルトジフルオリド、シクロペンタジエニルカルボニルコバルトジクロライド、シクロペンタジエニルカルボニルコバルトジプロマイド、シクロペンタジエニルカルボニルコバルトジヨウダイト、ビス(シクロペンタジエニル)コバルト、ビス(シクロペンタジエニル)カルボニルコバルト、ビス(シクロペンタジエニル)ジカルボニルコバルト、メチルシクロペンタジエニルジカルボニルコバルト、
- 10 メチルシクロペンタジエニルカルボニルコバルトジフルオリド、メチルシクロペンタジエニルカルボニルコバルトジクロライド、メチルシクロペンタジエニルカルボニルコバルトジプロマイド、メチルシクロペンタジエニルカルボニルコバルトジヨウダイト、ビス(メチルシクロペンタジエニル)コバルト、ビス(メチルシクロペンタジエニル)カルボニルコバルト、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジカルボニルコバルト、
- 15 テトラメチルシクロペンタジエニルジカルボニルコバルト、テトラメチルシクロペンタジエニルカルボニルコバルトジフルオリド、テトラメチルシクロペンタジエニルカルボニルコバルトジクロライド、テトラメチルシクロペンタジエニルカルボニルコバルトジプロマイド、テトラメチルシクロペンタジエニルカルボニルコバルトジヨウダイト、ビス(テトラメチルシクロペンタジエニル)コバルト、
- 20 ビス(テトラメチルシクロペンタジエニル)カルボニルコバルト、ビス(テトラメチルシクロペンタジエニル)ジカルボニルコバルト、1, 5-シクロオクタジエンジカルボニルコバルト、1, 5-シクロオクタジエンカルボニルコバルトジフルオリド、1, 5-シクロオクタジエンカルボニルコバルトジクロライド、1, 5-シクロオクタジエンカルボニルコバルトジプロマイド、
- 25 1, 5-シクロオクタジエンカルボニルコバルトジヨウダイト、ビス(1, 5-シクロオクタジエン)コバルト、ビス(1, 5-シクロオクタジエン)カルボニルコバルト、1, 3-シクロオクタジエンジカルボニルコバルト、1, 3-シクロオクタジエンカルボニルコバルトジフルオリド、1, 3-シク

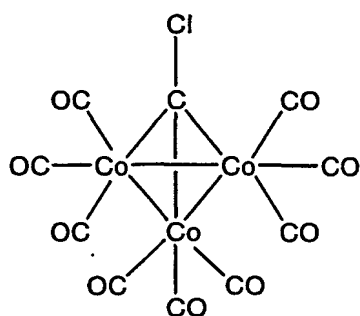
ロオクタジエンカルボニルコバルトジクロライド、1, 3-シクロオクタジエンカルボニルコバルトジブロマイド、1, 3-シクロオクタジエンカルボニルコバルトジヨードライド、ビス(1, 3-シクロオクタジエン)コバルト、ビス(1, 3-シクロオクタジエン)カルボニルコバルト、インデニルジカルボニルコバルト、インデニルカルボニルコバルトジフルオリド、インデニルカルボニルコバルトジクロライド、インデニルカルボニルコバルトジブロマイド、インデニルカルボニルコバルトジヨードライド、ビス(インデニル)コバルト、ビス(インデニル)カルボニルコバルト、 η^3 -アリルトリカルボニルコバルト、 η^3 -アリルカルボニルコバルトジフルオリド、 η^3 -アリルカルボニルコバルトジクロライド、 η^3 -アリルカルボニルコバルトジブロマイド、 η^3 -アリルカルボニルコバルトジヨードライド、ビス(η^3 -アリル)カルボニルコバルト、シクロペンタジエニル(1, 5-シクロオクタジエン)コバルト、シクロペンタジエニル(テトラメチルシクロペンタジエニル)コバルト、テトラメチルシクロペンタジエニル(1, 5-シクロオクタジエン)コバルト、シクロペンタジエニル(メチルシクロペンタジエニル)コバルト、メチルシクロペンタジエニル(テトラメチルシクロペンタジエニル)コバルト、メチルシクロペンタジエニル(1, 5-シクロオクタジエン)コバルト、シクロペンタジエニル(1, 3-シクロオクタジエン)コバルト、シクロペンタジエニル(1, 3-シクロオクタジエン)コバルト、メチルシクロペンタジエニル(1, 3-シクロオクタジエン)コバルト、シクロペンタジエニル(シクロオクタテトラエニル)コバルト、シクロペンタジエニル(1, 3-ブタジエン)コバルト、シクロペンタジエニル(ノルボルナジエン)コバルト、テトラカルボニルコバルトハイドライド、シクロペンタジエニルカルボニルコバルトジハイドライド、メチルシクロペンタジエニルカルボニルコバルトジハイドライド、テトラメチルシクロペンタジエニルカルボニルコバルトジハイドライド、メチルテトラカルボニルコバルト、エチルテトラカルボニルコバルトを挙げることができる。

また、上記式(3)で表される錯体としては、例えば、
ビス(シクロペンタジエニル)ジカルボニルジコバルト、ビス(テトラメチルシ

- クロペンタジエニル) ジカルボニルジコバルト、オクタカルボニルジコバルト、
 (ノルボルネン) ヘキサカルボニルジコバルト、シクロオクチンヘキサカルボニ
 ルジコバルト、ビス (シクロペンタジエニル) ジメチルジカルボニルジコバルト、
 テトラ (η^3 -アリル) ジコバルトジヨーダイド、ビス (1, 3-シクロヘキサ
 5 ジエニル) テトラカルボニルジコバルト、ビス (ノルボルネン) テトラカルボニ
 ルジコバルト、ビス (シクロペンタジエニル) ジカルボニルジコバルトおよび下
 記式 (i) ~ (v) のそれぞれで表される錯体を挙げるることができる。



- 10 上記式 (4) で表される錯体としては、例えば下記式 (vi) で表される錯体を
 挙げるることができる。



(vi)

- これらのうち、好ましい錯体は、ビス（シクロペンタジエニル）コバルト、ビス（テトラシクロペンタジエニル）コバルト、ビス（1，3－シクロオクタジエニル）コバルト、ビス（1，5－シクロオクタジエニル）コバルト、ビス（インデニル）コバルト、シクロペンタジエニルジカルボニルコバルト、メチルシクロペンタジエニルジカルボニルコバルト、テトラメチルシクロペンタジエニルジカルボニルコバルト、（1，3－シクロオクタジエニル）ジカルボニルコバルト、（1，5－シクロオクタジエニル）ジカルボニルコバルト、インデニルジカルボニルコバルト、 η^3 －アリルトリカルボニルコバルト、シクロペンタジエニル（1，3－シクロオクタジエニル）コバルト、シクロペンタジエニル（1，5－シクロオクタジエニル）コバルト、シクロペンタジエニル（インデニル）コバルト、インデニル（1，3－シクロオクタジエニル）コバルト、インデニル（1，5－シクロオクタジエニル）コバルト、オクタカルボニルジコバルトである。
- これらのコバルト化合物は、単独で、あるいは2種以上一緒に使用することができる。

本発明のシリコン・コバルト膜形成用組成物において、上記シリコン化合物とコバルト化合物の割合は、後述するとおり、その目的とするシリコン・コバルト膜の用途に応じて適宜に設定することができる。

- 本発明のシリコン・コバルト膜形成用組成物は、上記シリコン化合物とコバルト化合物の他に、必要に応じてその他の成分を含有することができる。

このようなその他の成分としては、例えば、金属または半導体の粒子、金属酸

化物の粒子、界面活性剤等を挙げることができる。

上記金属または半導体の粒子は、得られるシリコン・コバルト膜の電気特性を調整するために含有させることができる。その具体例としては例えば、金、銀、銅、アルミニウム、ニッケル、鉄、ニオブウム、チタン、ケイ素、インジウムおよびスズを挙げることができる。これらは一種以上で含有することができる。金属または半導体の粒子の粒子径としては、例えば10～1,000nm程度が好ましい。粒子の形状としては、略球形の他、円盤状、円柱状、多角柱状、鱗片状等の任意の形状とすることができる。金属または半導体の粒子の含有量としては、上記シリコン化合物およびコバルト化合物ならびに金属または半導体の粒子の合計量(C₁)に対して、好ましくは50重量%以下(C₁≤50重量%)、さらに好ましくは10重量%以下(C₁≤10重量%)である。

本発明のシリコン・コバルト膜形成用組成物は、それを塗布すべき基体に対する濡れ性を改良し、塗膜の表面平滑性を改良し、塗膜のぶつぶつやゆず肌の発生などを防止する目的に界面活性剤を含有することができる。

このような界面活性剤としては、例えばフッ素系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤、非イオン系界面活性剤などを挙げることができる。

上記フッ素系界面活性剤としては、例えば、エフトップEF301、同EF303、同EF352（以上、新秋田化成（株）製）、メガファックF171、同F173（以上、大日本インキ（株）製）、アサヒガードAG710（旭硝子（株）製）、フロラードFC-170C、同FC430、同FC431（以上、住友スリーエム（株）製）、サーフロンS-382、同SC101、同SC102、同SC103、同SC104、同SC105、同SC106（以上、旭硝子（株）製）、BM-1000、同1100（以上、B. M-Chemie社製）、Schsego-Fluor（Schwegmann社製）などを挙げることができる。

上記非イオン系界面活性剤としては、例えば、エマルゲン105、同430、同810、同920、レオドールSP-40S、同TW-L120、エマノール3199、同4110、エキセルP-40S、ブリッジ30、同52、同72、

同 9 2、アラッセル 2 0、エマゾール 3 2 0、ツィーン 2 0、同 6 0、マージ 4 5（以上、（株）花王製）、ノニボール 5 5（三洋化成（株）製）、ケミスタット 2 5 0 0（三洋化成工業（株）製）、S N-E X 9 2 2 8（サンノプコ（株）製）、ノナール 5 3 0（東邦化学工業（株）製）などを挙げることができる。

- 5 本発明のシリコン・コバルト膜形成用組成物において、これら界面活性剤の含有量（ C_2 ）は、組成物全体（本発明の組成物が後述の溶媒を含有するものであるときには溶媒も含む。）に対して好ましくは 5 重量％以下（ $C_2 \leq 5$ 重量％）、さらに好ましくは 0. 1 重量％以下（ $C_2 \leq 0. 1$ 重量％）である。

- 本発明のシリコン・コバルト膜形成用組成物は、好ましくはさらに溶媒を含有し、溶液状または懸濁状態で使用される。
- 10

ここで使用できる溶媒としては、上記のシリコン化合物および上記のコバルト化合物ならびに任意的に含有されるその他の成分を溶解または分散し、それらと反応しないものであれば特に限定されない。このような溶媒としては、例えば、炭化水素系溶媒およびエーテル系溶媒を好ましいものとして挙げることができる。

- 15 これらの具体例としては、炭化水素系溶媒として n-ペンタン、シクロペンタン、n-ヘキサン、シクロヘキサン、n-ヘプタン、シクロヘプタン、n-オクタン、シクロオクタン、デカン、シクロデカン、ジシクロペンタジエン水素化物、ベンゼン、トルエン、キシレン、デュレン、インデン、テトラヒドロナフタレン、デカヒドロナフタレン、スクワラン；エーテル系溶媒としてジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、p-ジオキサンを挙げることができる。これら溶媒（a 種）
- 20
- 25 は、単独（ $a=1$ ）でも、あるいは 2 種以上（ $a \geq 2$ ）の混合物としても使用することができる。

これらのうち、上記シリコン化合物とコバルト化合物の溶解性および得られる組成物の安定性の点から、炭化水素系溶媒または炭化水素系溶媒とエーテル系溶

媒との混合物を用いることが好ましい。

本発明のシリコン・コバルト膜形成用組成物が溶媒を含有する場合、溶媒の使用量は、組成物中の固形分量（組成物の全量から溶媒を除いた量）が組成物全体の好ましくは0.1～50重量%、さらに好ましくは1～30重量%となる量である。

本発明のシリコン・コバルト膜形成用組成物は、基体上に塗布する前に、予め光照射に付すことができる。これにより、シリコン化合物の高分子量化が起り、組成物の塗布性が向上する。シリコン化合物をコバルト化合物と一緒にする前に、シリコン化合物単独に対し予め光照射を付しても同様の効果が得られる。照射する光としては、可視光線、紫外線、遠紫外線その他、低圧あるいは高圧の水銀ランプ、重水素ランプあるいはアルゴン、クリプトン、キセノン等の希ガスの放電光の他、YAGレーザー、アルゴンレーザー、炭酸ガスレーザー、XeF、XeCl、XeBr、KrF、KrCl、ArF、ArClなどのエキシマレーザーなどを使用することができる。これらの光源としては、好ましくは10～5,000 Wの出力のものが用いられる。通常100～1,000 Wで十分である。これらの光源の波長は原料のシラン化合物が多少でも吸収するものであれば特に限定されないが、170 nm～600 nmが好ましい。

光照射処理を行う際の温度（ T_1 ）は、好ましくは室温～300℃以下（ $T_1 \leq 300^\circ\text{C}$ ）である。処理時間は0.1～30分程度である。光照射処理は、非酸化性雰囲気下で行うことが好ましい。

シリコン・コバルト膜の形成方法

かくして得られた本発明のシリコン・コバルト膜形成用組成物は基体上に塗布されて組成物の塗膜を形成する。基体の材質、形状等は特に制限はないが、材質は次工程において熱処理を行う場合にはその処理温度に耐えられるものが好ましい。また、塗膜を形成する基体は平面でもよく段差のある非平面でもよく、その形態は特に限定されるものではない。これらの基体の材質としては、例えばガラス、金属、プラスチック、セラミックスなどを挙げることができる。ガラスとしては、例えば石英ガラス、ホウ珪酸ガラス、ソーダガラス、鉛ガラスが使用でき、

金属としては金、銀、銅、ニッケル、シリコン、アルミニウム、鉄の他ステンレス鋼などが使用できる。プラスチックとしては、例えばポリイミド、ポリエーテルスルホン等を挙げることができる。さらにこれらの材質形状は塊状、板状、フィルム形状などで特に制限されるものではない。

- 5 上記組成物の塗布方法は、特に限定されず、スピンコート、ディップコート、カーテンコート、ロールコート、スプレーコート、インクジェット、印刷法などである。塗布は1回で行ってもよく、または複数回、重ね塗りすることもできる。

- 塗膜の厚さは形成されるシリコン・コバルト膜の用途により適宜の値とすることができる。例えば、半導体用途に使用する場合には好ましくは10～100 nm、さらに好ましくは20～60 nmとすることができ、また、導電配線用として使用する場合の膜厚は好ましくは100～5,000 nm、さらに好ましくは500～3,000 nmとすることができる。
- 10

なお、この厚さは、シリコン・コバルト膜形成用組成物が溶媒を含有するものである場合には、溶媒除去後の厚さとして理解されるべきである。

- 15 本発明に用いられる基板は、さらに、同一基板上に疎水性部分と親水性部分を有する基板として用いることもできる。それによって基板上の特定部分のみに塗膜を形成することもできる。

- 本発明に用いられる同一基板上に疎水性部分と親水性部分を有する基板の疎水性部分に該当する部分は、例えばヘキサメチルシラザン、前記フッ素系界面活性剤等を含有する溶液を該当する部分のみに塗布した後、100～500℃で加熱処理することによって形成される。該当する部分のみにヘキサメチルシラザン、前記フッ素系界面活性剤等を含有する溶液を該当する疎水性部分に塗布するためには、あらかじめ基板の全面を後述の親水性に処理した後、必要とする親水性部分をカバーした後、該当する疎水性部分を疎水性になるよう処理するが、該当する親水性部分をカバーして疎水性に処理する。この親水性部分をカバーする方法は特に限定されない。例えば公知のフォトリソ法でパターニングし疎水性部分に該当しない部分を公知のレジストでカバーする方法やマスキングテープを用いて
- 20
- 25
- 該当しない部分をカバーした後該当する部分に本発明の組成物の塗膜を形成し、

次いで公知の方法で使用したレジストまたはマスキングテープを剥離する方法等が用いられる。また、同様な方法で基板全面を疎水性に処理した後、特定部分を親水性処理することもできる。

上記のようにして得られた本発明のシリコン・コバルト膜形成用組成物の塗膜

5 を、次いで熱および／または光処理することによりシリコン・コバルト膜に変換する。

上記熱処理について、その温度 (T_2) は、 100°C 以上 ($T_2 \geq 100^{\circ}\text{C}$) とするのが好ましく、 150°C ～ 500°C とするのがさらに好ましい。加熱時間は30秒から120分程度である。また、熱処理するときの雰囲気はできる限り酸素のない且つ水素が存在する雰囲気中で焼成すると良質の塗膜を得ることができるので好ましい。上記加熱処理雰囲気の水素は、例えば窒素、ヘリウム、アルゴンなどとの混合ガスとして用いてもよい。

また、シリコン・コバルト膜形成用組成物の塗膜を光照射してシリコン・コバルト膜を形成することもできる。光処理には、例えば低圧あるいは高圧の水銀ランプ、重水素ランプあるいはアルゴン、クリプトン、キセノンの如き希ガスの放電光の他、YAGレーザー、アルゴンレーザー、炭酸ガスレーザー、XeF、XeCl、XeBr、KrF、KrCl、ArF、ArClなどのエキシマレーザーなどを光源として使用することができる。これらの光源としては一般には、10～5,000Wの出力のものが用いられるが、通常100～1,000Wで十分である。これらの光源の波長は特に限定されないが、通常170nm～600nmである。また形成されるシリコン・コバルト膜の質の点でレーザー光の使用が特に好ましい。これらの光照射時の温度は通常室温～200℃である。また光照射に際しては、特定部位のみを照射するためにマスクを介して照射してもよい。

シリコン・コバルト膜

25 上記のようにして得られたシリコン・コバルト膜は、金属性を示し、その用途により適宜の膜厚とすることができる。例えば、半導体用途に使用する場合には好ましくは5～1,000nm、さらに好ましくは30～500nmとすることができ、また、配線用の導電膜として使用する場合には好ましくは50～5,000nmとすることができる。

00 nm、さらに好ましくは100～3,000 nmとすることができる。

上記のようにして得られた本発明のシリコン・コバルト膜は、シリコン・コバルト膜形成用組成物中のCo/Siの原子比を反映したCo/Siの原子比を有し、その値に応じた電気特性を示す。例えば、Co/Siの原子比を0.1～1
5 0程度とすることにより任意の導電性を示すシリコン・コバルト膜が得られる。例えば、半導体装置におけるオーミック接合の形成を避ける目的でシリコン層表面にシリコン・コバルト膜を形成する場合は、Co/Si原子比を0.5程度に設定することができる。

本発明のシリコン・コバルト膜は、半導体をはじめ多くの電子デバイスの電気
10 回路に好適に使用することができる。

実施例

以下、実施例により本発明をさらに詳述する。

実施例 1

15 窒素雰囲気中で、シクロペンタシランの20%トルエン溶液2.0 gとシクロペンタジエニルジカルボニルコバルトの20%トルエン溶液1.2 gを混合した溶液に高圧水銀ランプを用いて紫外線(365 nmで50 mW/cm²)を10分間照射した後、溶液を孔径0.1 μmのポリテトラフルオロエチレン(PTFE)製フィルターで濾過して塗布液を調整した。この塗布液を石英基板に1,0
20 00 rpmでスピコートし100℃で5分間、さらに400℃で30分間加熱処理することにより金属光沢を有する薄膜が得られた。この膜厚をαstep(Tenchor社製)で測定したところ150 nmであった。この膜をESCA分析したところCoとSiのみが検出され、その強度比は1:2であった。そのESCAスペクトルを図1に示す。またこの膜の比抵抗を4端子法で測定した
25 ところ21 μΩ cmであった。

実施例 2

実施例1のシクロペンタジエニルジカルボニルコバルトに替えてビス(シクロペンタジエニル)コバルト1.3 gを用いた他は実施例1と同様にして塗布液を調

整した。この塗布液をディップ法で石英基板に塗布した。100℃のホットプレート上で10分間プレバークした後、さらに500℃で加熱処理して膜厚3.2 μm の金属光沢を有する膜を得た。この膜のESCA分析ではCoとSiのみが検出されその強度比は1:2であった。またこの膜の比抵抗を4端子法で測定したところ32 $\mu\Omega\text{cm}$ であった。

実施例3

実施例1に用いた溶媒のトルエンをドデシルベンゼンに替え、他は実施例1と同様にして塗布液を調整した。この塗布液をインクジェット法で石英基板上に直線状にパターン塗布し、さらにホットプレート上で400℃で1時間加熱処理して金属光沢を有する膜厚0.2 μm の直線パターンを形成した。このもののシート抵抗は160 Ω/\square であった。

実施例4

実施例1のシクロペンタジエニルジカルボニルコバルトに替えてオクタカルボニルジコバルト1.6 gを用いた他は実施例1と同様にして塗布液を調整した。溶液を孔径0.1 μm のPTFE製フィルターで濾過して塗布液を調整した。この塗布液を石英基板に1,000 rpmでスピンコートし100℃で5分間、さらに400℃で30分間加熱処理することにより金属光沢を有する薄膜が得られた。この膜のESCA分析ではCoとSiのみが検出されその強度比は1:2であった。またこの膜の比抵抗を4端子法で測定したところ27 $\mu\Omega\text{cm}$ であった。

20 実施例5

窒素雰囲気中で、シクロペンタシランに高圧水銀ランプを用いて紫外線(365 nmで50 mW/ cm^2)を5分間照射した後、20%トルエンの溶液を調整した。この溶液2.0 gとシクロペンタジエニルジカルボニルコバルトの20%トルエン溶液1.2 gを混合した溶液を孔径0.1 μm のPTFE製フィルターで濾過して塗布液を調整した。この塗布液を石英基板に1,000 rpmでスピンコートし100℃で5分間、さらに400℃で30分間加熱処理することにより金属光沢を有する膜厚が150 nmの薄膜が得られた。この膜をESCA分析したところCoとSiのみが検出され、強度比は1:2であった。またこの膜の

比抵抗を4端子法で測定したところ $18\ \mu\Omega\text{cm}$ であった。

実施例 6

窒素雰囲気中で、シクロペンタシランに高圧水銀ランプを用いて紫外線（365 nmで $50\text{mW}/\text{cm}^2$ ）を5分間照射した後、20%トルエンの溶液を調整した。この溶液2.0 gとシクロペンタジエニルジカルボニルコバルトの20%トルエン溶液1.2 gを混合した溶液を孔径 $0.1\ \mu\text{m}$ のPTFE製フィルターで濾過して塗布液を調整した。この塗布液を石英基板に $1,000\text{rpm}$ でスピ
ンコートし 100°C で5分間、さらに 400°C で30分間加熱処理することにより金属光沢を有する薄膜が得られた。この薄膜の上でさらに同じ条件で濾過した
10 塗布液をスピコート、加熱することによって膜厚が 290nm の薄膜を得ることが出来た。この膜をESCA分析したところCoとSiのみが検出され、その強度比は1:2であった。またこの膜の比抵抗を4端子法で測定したところ $42\ \mu\Omega\text{cm}$ であった。

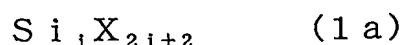
以上のとおり、本発明によると、高価な真空装置や高周波発生装置を必要とせず、製造コストの安いシリコン・コバルト膜を簡便に形成するための組成物、その組成物を用いてシリコン・コバルト膜を形成する方法およびその方法により形成されたシリコン・コバルト膜が提供される。本発明の方法により形成されるシリコン・コバルト膜はその電気特性を半導体領域から導電性領域まで任意にコントロールすることができ、太陽電池や種々の電気回路に好適に使用することが
20 できる。

請 求 の 範 囲

1. シリコン化合物およびコバルト化合物を含有することを特徴とするシリコン・コバルト膜形成用組成物。

5

2. 上記シリコン化合物が、下記式 (1 a) ~ (1 d)



(ここで、Xは水素原子、ハロゲン原子又は一価の有機基でありそして、iは2以上の整数である)

10 で表される化合物、



(ここで、Xは水素原子、ハロゲン原子又は一価の有機基でありそして、jは3以上の整数である)

で表される化合物、

15 $\text{Si}_m\text{X}_{2m-2} \quad (1 c)$

(ここで、Xは水素原子、ハロゲン原子又は一価の有機基でありそしてmは4以上の整数である)

で表わされる化合物および



20 (ここで、Xは水素原子、ハロゲン原子又は一価の有機基でありそして、kは6、8または10である)

のそれぞれで表される化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種である、請求項1に記載のシリコン・コバルト膜形成用組成物。

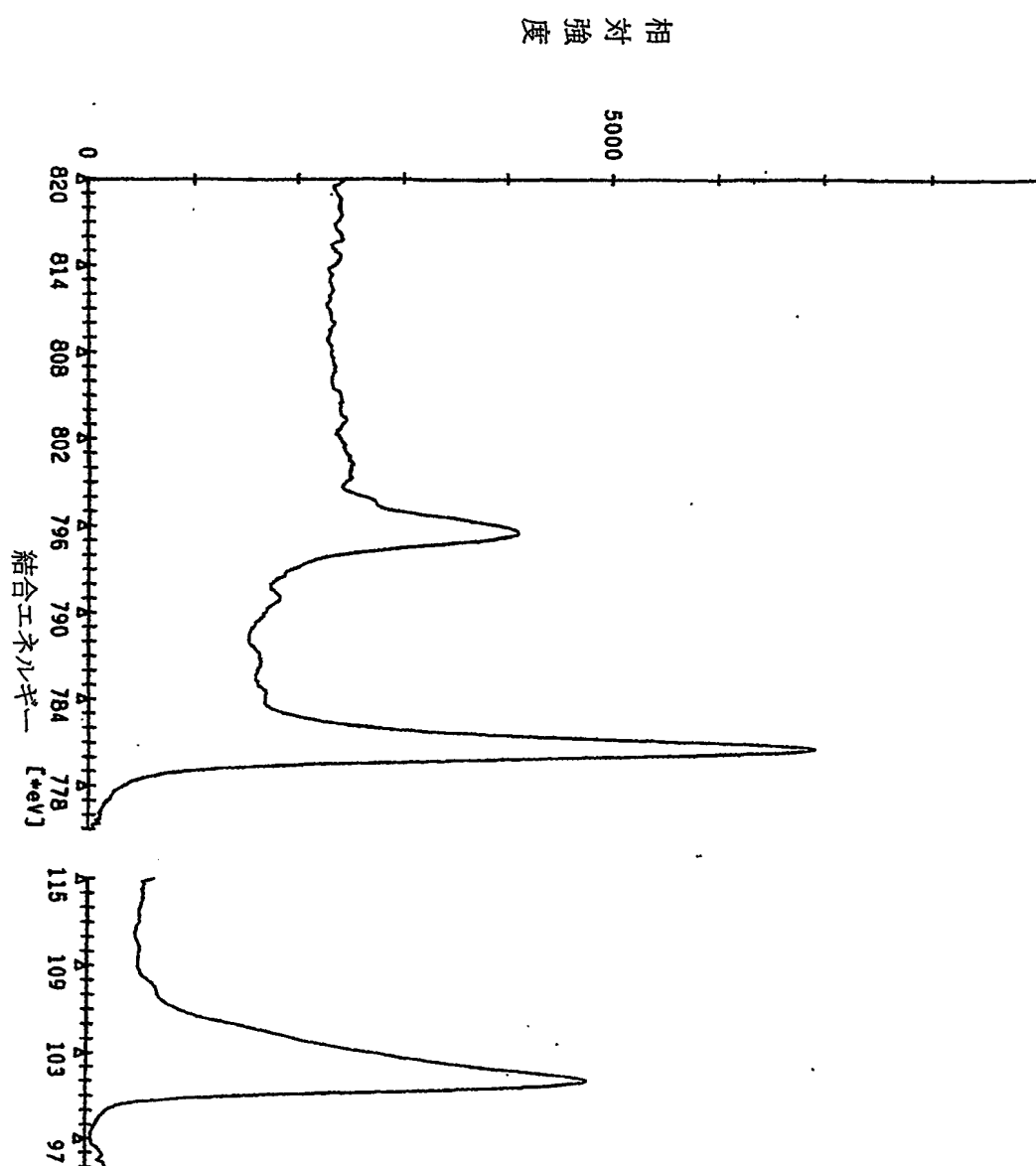
25 3. 上記コバルト化合物が、配位子COおよびπ配位子の少なくともいずれか一方を有するコバルト錯体である請求項1または2に記載のシリコン・コバルト膜形成用組成物。

4. 基体上に請求項1ないし3のいずれかに記載のシリコン・コバルト膜形成用組成物の塗膜を形成し、次いで熱および／または光処理することを特徴とするシリコン・コバルト膜の形成方法。

5 5. 請求項4の方法により形成されたシリコン・コバルト膜。

1 / 1

図1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/015101

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01L21/28, H01L21/288, B05D3/00, B32B15/01, C01B33/04,
C07F17/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01L21/28, H01L21/288, H01L21/3205, B05D3/00, B32B15/01,
C01B33/04, C07F17/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 4-53512 A (Toshiba Corp.), 20 February, 1992 (20.02.92), Page 8, lower right column, lines 7 to 13 (Family: none)	1, 4, 5
X	JP 53-60171 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 30 May, 1978 (30.05.78), Full text; Figs. 1 to 2 (Family: none)	1, 4, 5
A	WO 1999/022411 A1 (Sumitomo Special Metals Co., Ltd.), 06 May, 1999 (06.05.99), Full text; Figs. 1 to 6 & EP 1039557 A1 & US 6506321 B1	1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
06 January, 2005 (06.01.05)

Date of mailing of the international search report
25 January, 2005 (25.01.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/015101

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2000/059040 A1 (Seiko Epson Corp.), 05 October, 2000 (05.10.00), Full text; Figs. 1 to 6 & EP 1113502 A1 & US 6514801 B1	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ H01L21/28, H01L21/288, B05D3/00, B32B15/01,
C01B33/04, C07F17/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ H01L21/28, H01L21/288, H01L21/3205, B05D3/00,
B32B15/01, C01B33/04, C07F17/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2005年
日本国登録実用新案公報 1994-2005年
日本国実用新案登録公報 1996-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 4-53512 A (株式会社東芝) 1992. 02. 20, 第8頁右下欄第7-13行 (ファミリーなし)	1, 4, 5
X	J P 53-60171 A (松下電器産業株式会社) 1978. 05. 30, 全文, 第1-2図 (ファミリーなし)	1, 4, 5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06. 01. 2005

国際調査報告の発送日

25. 1. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

長谷山 健

4M

9171

電話番号 03-3581-1101 内線 3462

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	WO 1999/022411 A1 (住友特殊金属株式会社) 1999. 05. 06, 全文, 第1-6図 & EP 1039557 A1 & US 6506321 B1	1-5
A	WO 2000/059040 A1 (セイコーエプソン株式会社) 2000. 10. 05, 全文, 第1-6図 & EP 1113502 A1 & US 6514801 B1	1-5